

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



Doc. 1-1 on ss 10 from WPIL using MAX

©Derwent Information

**Prepn. of sprayable cationic bio-polymer for use in compsns. for care of hair and body -  
comprises degrading chitosan in aq. hydrogen peroxide soln. and dissolving in polar medium,  
giving colourless prod.**

**Patent Number : DE19537001**

*International patents classification : A61K-007/06 C08B-037/08*

**• Abstract :**

DE19537001 A A sprayable cationic bio-polymer is prepd. by degrading chitosan with an aq. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soln. in a mixer, and then dissolving in a polar medium.

Pref. degradation is at 30-70 deg. C. The polar medium is water, glycol or acetic acid, and the amt. of degraded chitosan dissolved is 0.1-5 wt. %.

USE - Use of the bio-polymer in prepn. of spray compsn. is claimed. Application is to compsns. for care of the hair and the body, esp. hair sprays.

ADVANTAGE - Treatment is at low temp. and gives a lightening of the colour. Dil. (1-5 wt. %) solns. in water or organic acid solns. have a low viscosity and can easily be sprayed, and are pale in colour and stable. (Dwg. 0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE19537001 A1 19970306 DW1997-15 A61K-007/06 4p \* AP: 1995DE-1037001 19950828

WO9708208 A1 19970306 DW1997-16 C08B-037/08 Ger 12p

AP: 1996WO-EP03635 19960819 DSNW: AU BG BR BY CA CN

CZ HU IS JP KR LT LV MX NO NZ PL RO RU SI SK UA US

DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT

SE

AU9668739 A 19970319 DW1997-28 C08B-037/08 FD: Based

on WO9708208 AP: 1996AU-0068739 19960819

DE19537001 C2 19971211 DW1998-02 A61K-007/06 AP:

1995DE-1037001 19950828

NO9705791 A 19971209 DW1998-13 C08B-037/08 AP:

1996WO-EP03635 19960819; 1997NO-0005791 19971209

EP-847403 A1 19980617 DW1998-28 C08B-037/08 Ger FD:

Based on WO9708208 AP: 1996EP-0929271 19960819; 1996WO-

EP03635 19960819 DSR: BE DE DK ES FI FR GB IT NL PT SE

Priority n° : 1995DE-1037001 19950828

Covered countries : 40

Publications count : 6

Cited patents : CN1082883; JP02022301; JP79148890 4.Int.Ref

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : HORLACHER P; WACHTER R

**• Accession codes :**

Accession N° : 1997-155929 [15]

Sec. Acc. n° CPI : C1997-050090

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A10-E05 A12-E09

A12-V04A A12-V04C D08-B03 D08-B05

D08-B09A

Derwent Classes : A11 A96 D21

**• Update codes :**

Basic update code : 1997-15

Equiv. update code : 1997-16; 1997-28;

1998-02; 1998-13; 1998-28

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 195 37 001 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 61 K 7/06**  
C 08 B 37/08  
// C 09 K 3/30, A 61 K  
7/11

②① Aktenzeichen: 195 37 001.5  
②② Anmeldetag: 28. 8. 95  
②③ Offenlegungstag: 6. 3. 97

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Horlacher, Peter, Dr., 89079 Ulm, DE; Wachter, Rolf,  
Dr., 40595 Düsseldorf, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE 43 43 378 C1  
EP 3 82 150 B1  
EP 05 07 272 A1  
WO 91 05 808

Derwent 010260/01 (= JP 54148-890);  
Patents Abstracts of Japan, C-685 February 6,  
1990 Vol.14/No.63 (= JP 1-287102 A);  
Patents Abstracts of Japan, C-706 April 3, 1990,  
Vol.14/No.171 (= JP 2-22301 A);  
Patents Abstracts of Japan, C-979 August 31, 1992  
Vol.16/No.411 (= JP 4-139131 A);

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung versprühbarer kationischer Biopolymere

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung versprühbarer kationischer Biopolymere vorgeschlagen, bei dem man pulverförmige Chitosane in einer Mischvorrichtung mit einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung abbaut und anschließend in polaren Medien auflöst. Die Produkte sind dünnflüssig und lassen sich daher auch in Sprayrezepturen, beispielsweise Haarsprays, einsetzen.

DE 195 37 001 A 1

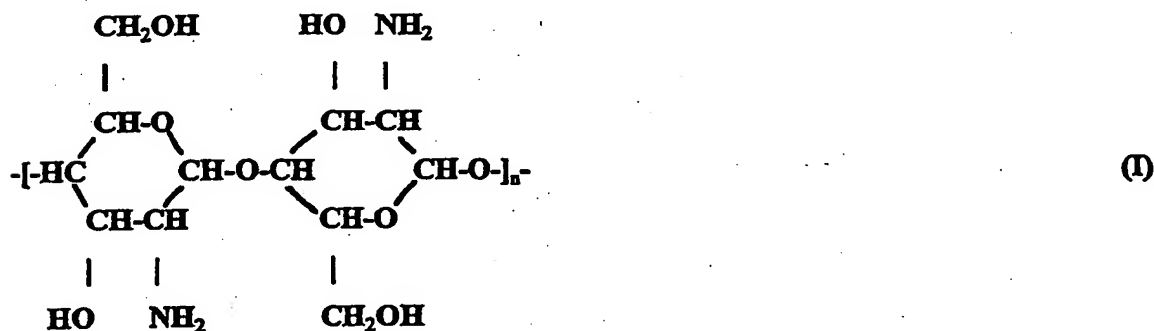
## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung versprühbarer kationischer Biopolymere durch Abbau von Chitosanpulvern mit Wasserstoffperoxid.

## Stand der Technik

Chitosane stellen Biopolymere dar und werden zur Gruppe der Hydrokolloide gezählt. Chemisch betrachtet handelt es sich um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den — idealisierten — Monomerbaustein (I) enthalten:



Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und, werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln, aber auch als Verdicker in amphoteren/kationischen Tensidgemischen eingesetzt.

Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von B. Gesslein et al. in HAPPI 27, 57 (1990), O. Skaugrud in Drug Cosm. Ind. 148, 24 (1991) und E. Onsoy et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991) erschienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren zur Herstellung von — mikrokristallinem — Chitosan sind beispielsweise in der WO 91/05808 (Firextra Oy) und der EP-B1 0382150 (Hoechst) beschrieben.

Ein Problem bei der Herstellung von Chitosanen besteht allerdings darin, daß die wäßrigen oder glycolsäuren Lösungen der Produkte selbst bei starker Verdünnung (1 bis 3 Gew.-%) für die Herstellung von Sprayrezepturen eine zu hohe Viskosität aufweisen, so daß die Einarbeitung von Chitosan, einem vorzüglichen Filmbildner, beispielsweise in Haarsprays nicht ohne weiteres möglich ist. Weiterhin von Nachteil ist es, daß die Chitosane herstellungsbedingt eine rötliche Färbung aufweisen, die für eine Vielzahl von kosmetischen Anwendungen nicht erwünscht ist.

Die Aufgabe der Erfindung hat daher darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von kationischen Biopolymeren, speziell Chitosanen, zu entwickeln, deren Lösungen gleichzeitig niedrigviskos sind, sich einfach versprühen lassen und eine vorteilhaft hohe Farbqualität aufweisen.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung versprühbarer kationischer Biopolymere, bei dem man pulverförmige Chitosane in einer Mischvorrichtung mit einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung abbaut und anschließend in polaren Medien auflöst.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die nachträgliche Behandlung von trockenen Chitosanpulvern mit Wasserstoffperoxid beispielsweise in Pflugschärmischern schon bei niedrigen Temperaturen nicht nur zu einer deutlichen Farbaufhellung führt, sondern gleichzeitig auch ein Abbau stattfindet, so daß Produkte erhalten werden, deren verdünnte wäßrigen oder organisch sauren Lösungen nun eine so geringe Viskosität aufweisen, daß sie sich problemlos versprühen lassen. Da das Verfahren vorzugsweise bei neutralem bzw. durch das Chitosan schwach alkalischem pH-Wert durchgeführt wird, ist mit dem Peroxidabbau auch keine zusätzliche Salzbelastung verbunden.

## Chitosane

Die Auswahl der Chitosane, auf die sich das Abbauprozess erstreckt, ist an sich unkritisch. Das bedeutet, daß weder Deacetylierungsgrad noch das mittlere Molekulargewicht der Biopolymere einen signifikanten Einfluß auf

die resultierende Viskosität, Farbe und Stabilität der Produkte haben. Im Hinblick auf die Korngröße des eingesetzten Chitosans haben sich leichte Vorteile für mikrokristalline Produkte ergeben, doch auch der Einsatz von Chitosanen konventioneller Korngrößenverteilung, wie sie beispielsweise bei der Sprühtrocknung, Heißdampftrocknung oder Gefriertrocknung, gegebenenfalls nach anschließender mechanischer Zerkleinerung und Autoklavierung anfallen, führt zu ausgezeichneten Produktqualitäten. Des weiteren ist das Verfahren auch auf derivatisierte Chitosane wie z. B. quartäre Produkte vom Typ des Hydroxypropylchitosans anwendbar. 5

#### Wasserstoffperoxidlösung

Als Abbaumittel kommen Wasserstoffperoxidlösungen des Handels in Betracht, die einen Aktivsubstanzgehalt von 25 bis 55 und vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-% aufweisen. Sie werden üblicherweise in einer Konzentration von 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% — berechnet als 100%iges Wasserstoffperoxid und bezogen auf die Chitosane — eingesetzt. 10

#### Durchführung des Peroxidabbaus

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, den Peroxidabbau bei niedrigen Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 30 bis 70 und vorzugsweise 45 bis 55°C durchzuführen. Hierzu legt man das Chitosanpulver, das eine Restfeuchte von 5 bis 35 Gew.-% aufweisen kann, in einem Mischer, beispielsweise einem Pflugscharmischer der Fa. Lödige oder einem Drais-Mischer vor und gibt die entsprechende Menge Wasserstoffperoxidlösung zu. Falls erforderlich, kann das Produkt anschließend einer weiteren Trocknung unterworfen werden. Üblicherweise wird der Abbau über einen Zeitraum von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 h durchgeführt. Es werden praktisch farblose, lagerstabile Produkte erhalten, deren Lösungen sich leicht versprühen lassen. 15 20

#### Polare Medien

Als geeignete Lösungsmittel für die abgebauten Chitosanpulver kommen Wasser und organische Säuren, vorzugsweise Glycol- oder Essigsäure in Frage. Üblicherweise löst man die Pulver in Mengen von 0,5 bis 5 und vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%. 25

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Löst man die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Chitosanpulver in Wasser oder organischen Säuren, zeigen die 1-bis 5-gew.-%igen Lösungen eine überraschend niedrige Viskosität und lassen sich leicht versprühen. Sie sind zudem praktisch farblos und lagerstabil. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen kationischen Biopolymere eignen sich daher — sowohl als Pulver als auch in Form besagter Lösungen — als Rohstoffe für die Herstellung von Mitteln zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der nach dem beschriebenen Verfahren erhältlichen Chitosane zur Herstellung von Sprayrezepturen, insbesondere Haarsprays. 30 35 40

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

In einem Flugscharmischer der Fa. Lödige wurden 100 g eines leicht rosagefärbten Chitosanpulvers (Restfeuchte 10,3 Gew.-%, Viskosität der 1-gew.-%igen wäßrigen Lösung bei pH = 5 : 3500 mPa · s) und 27,5 g Wasser vorgelegt. Hierzu wurden 0,9 g einer 50-gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung bei einer Temperatur von 55°C gegeben. Der Ansatz wurde über einen Zeitraum von 90 min intensiv vermischt. Anschließend wurde ein praktisch farbloses Produkt erhalten. Die 1-gew.-%ige wäßrige Lösung zeigte nur noch eine Viskosität von 63 mPa · s (Brookfield RVF, Spindel 4 bzw. 1, 10 UpM, 20°C). 45 50

##### Beispiel 2

In einem Flugscharmischer der Fa. Lödige wurden 100 g eines leicht rosagefärbten Chitosanpulvers (Restfeuchte 10,3 Gew.-%, Viskosität der 1-gew.-%igen wäßrigen Lösung bei pH = 5 : 3500 mPa · s) und 27,5 g Wasser vorgelegt. Hierzu wurden 9 g einer 50-gew.-%igen Wasserstoffperoxidlösung bei einer Temperatur von 55°C gegeben. Der Ansatz wurde über einen Zeitraum von 90 min intensiv vermischt. Anschließend wurde ein praktisch farbloses Produkt erhalten. Die 1-gew.-%ige wäßrige Lösung zeigte nur noch eine Viskosität von 20 mPa · s (Brookfield RVF, Spindel 4 bzw. 1, 10 UpM, 20°C). 55 60

##### Beispiel 3

In Tabelle 1 ist eine typische Sprayrezeptur wiedergegeben; Prozentangaben als Gew.-%. 65

Tabelle  
Sprayrezeptur

5

10

15

20

25

Produkt	CTFA-Bezeichnung	Anteil %
Cetiol® OE	Dicapryl Ether	5,0
Cetiol® LC	Coco Capryl Caprylate	5,0
Emulgade® SE	Glyceryl Stearate (and) Ceteareth 20 (and) Ceteareth 12 (and) Cetyl Alcohol (and) Cetyl Palmitate	4,5
Eumulgin® B1	Ceteareth 20	1,0
Chitosan gemäß Bsp.1		5,0
Wasser, Konservierungsmittel		ad 100

#### Patentansprüche

30

35

40

45

50

55

60

65

1. Verfahren zur Herstellung versprühbarer kationischer Biopolymere, dadurch gekennzeichnet, daß man pulverförmige Chitosane in einer Mischvorrichtung mit einer wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung abbaut und anschließend in polaren Medien auflöst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Abbau bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 70°C durchführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als polare Medien Wassern Glycol- oder Essigsäure einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die abgebauten Chitosanpulver in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% löst.
5. Verwendung der nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4 erhältlichen kationischen Biopolymere zur Herstellung von Sprayrezepturen.